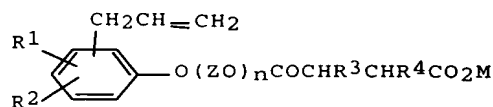

 FILE 'CA' ENTERED AT 09:09:13 ON 14 FEB 2001
 COPYRIGHT (C) 2001 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS)
 FILE COVERS 1967 - 9 Feb 2001 VOL 134 ISS 8
 FILE LAST UPDATED: 9 Feb 2001 (20010209/ED)

L2 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2001 ACS
 AN 108:169681 CA
 TI Polyalkylene glycol allylalkylphenyl ether sulfosuccinate ester salts for surfactants
 IN Yokota, Kinya; Ichihara, Akinobu
 PA Daiichi Seiyaku Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 62227435	A2	19871006	JP 1986-74620	19860331 <--
GI					



AB The title compds. I (R1 = C4-18 alkyl, alkenyl, etc.; R2 = H or R1; Z = C2-4 alkylene; M = alkali metal, NH4, etc.; 1 of R3 and R4 = SO3M1 and the other equals H; M1 = alkali metal, NH4, etc.) are prepd. for use as dispersing agents, emulsifying agents, etc., which can be deactivated by polymn. Allylnonylphenol, prepd. from allyl chloride and nonylphenol, was ethoxylated (1 mol) with 10 mol oxirane, esterified with maleic anhydride to give a half ester, and treated with NaHSO3 to give the Na salt of the sulfosuccinate half ester of the ethoxylate which formed a 0.1% aq. soln. having surface tension 36.0 dyne/cm and was used as a dispersant for carbon black and an emulsifier for kerosine.

IC ICM B01F017-42
 ICS C11D001-24

CC 46-4 (Surface Active Agents and Detergents)
 Section cross-reference(s): 25, 35

ST allylalkylphenol alkoxyate sulfosuccinate surfactant; succinate sulfo alkoxyate allylalkylphenol; ethoxylate allylalkylphenol sulfosuccinate surfactant; polyoxyalkylene allylalkylphenol sulfosuccinate surfactant; emulsifier sulfosuccinate alkoxyate allylalkylphenol; dispersant sulfosuccinate alkoxyate allylalkylphenol; polymn deactivation surfactant

IT Dispersing agents
 Emulsifying agents
 (polyoxyalkylene allylalkylphenyl ether sulfosuccinate salts)

IT Surfactants
 (polyoxyalkylene allylalkylphenyl ether sulfosuccinate salts, polymn.-deactivatable)

IT Monomers
 Vinyl compounds, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (polyoxyalkylene allylalkylphenyl ether sulfosuccinate salts, surface-active)

IT Polyoxyalkylenes, compounds
 RL: USES (Uses)
 (allylalkylphenyl group-terminated, sulfosuccinates, surface-active)

IT 107-05-1

RL: RCT (Reactant)
 (allylation by, of alkylphenols)
 IT 25154-52-3 27193-28-8, Octylphenol
 RL: RCT (Reactant)
 (allylation of, by allyl chloride)
 IT 75-21-8, reactions
 RL: RCT (Reactant)
 (ethoxylation by, of allylalkylphenols)
 IT 111115-37-8P 113818-38-5P
 RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
 (prepn. and alkoxylation of)
 IT 110-16-7DP, alkoxyated allylalkylphenols, sulfonated 113834-51-8P
 113835-00-0P 113923-41-4P 113923-42-5P 113923-44-7P 113923-45-8P
 113974-95-1P
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
 (prepn. of surface-active, polymn.-deactivatable)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-227435

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月6日

B 01 F 17/42
C 11 D 1/24

8317-4G
7144-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 新規界面活性剤

⑯ 特 願 昭61-74620

⑰ 出 願 昭61(1986)3月31日

⑱ 発 明 者 横 田 欣 也 滋賀県志賀町高城248-25

⑲ 発 明 者 市 原 明 信 亀岡市篠町見晴2の13の8

⑳ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都市下京区西七条東久保町55番地

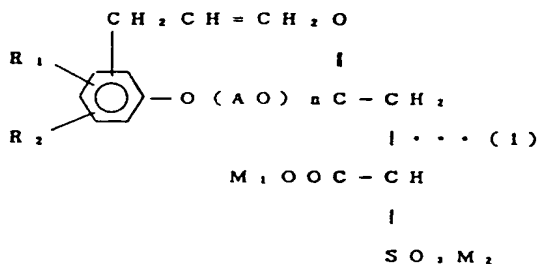
明 細 書

1. 発明の名称

新規界面活性剤

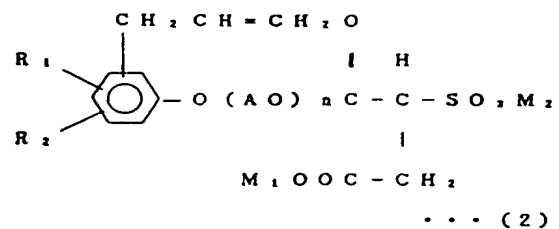
2. 特許請求の範囲

一般式、



および、

一般式、



[但し、上記式中 R₁ は炭素数 4~18 のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、R₂ は水素または炭素数 4~18 のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、A は炭素数 2~4 のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、n は 1~200 の整数であり、M₁ はアルカリ金属原子、アルカノールアミン残基、または NH₄ であり、M₂ はアルカリ金属原子または NH₄ である。]

で表わされる化合物からなる新規界面活性剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な界面活性剤に関し、特にアリル基

特開昭62-227435(2)

を有する新規なコハク酸半エステルスルホン酸型界面活性剤に関するものである。

従来、界面活性剤は、乳化、分散、洗浄、湿潤、起泡等の幅広い性能を有しており、それらの諸性能を利用して、繊維をはじめとし、紙、ゴム、プラスチック、金属、塗料、顔料、土木建築等あらゆる分野に利用されている。特に最近では界面活性剤を使用した末端商品の高性能化への動きが活発化してきており、それに伴って、界面活性剤が有する副次的な欠点も指摘されている。

例えば、塗料、印刷インキ、接着剤、粘着剤などはその製品の製造時、あるいは製品の安定化、さらには作業性などの点で欠かすことができないものである。それらの製品が、塗布、印刷あるいは接着、粘着等の作業で使用された場合は、界面活性剤は不要であり、むしろ存在している界面活性剤によって、塗膜、印刷面、接着皮膜等の耐水性、耐油性等の性能を悪化させる場合が多い。

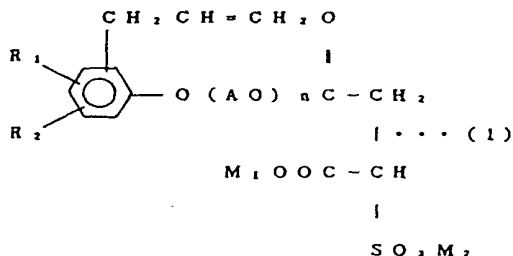
これらの対策として界面活性剤の配合量の削減、界面活性剤の高分子化等の方向で検討されて

化、分散等の諸性能が劣る。③重合性基等は有しているものの、使用用途にうまく適合しない等の種々の欠点によるものである。

本発明者等は、これら問題点を解決すべく、鋭意研究の結果、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、

一般式、

一般式、



および、

一般式、

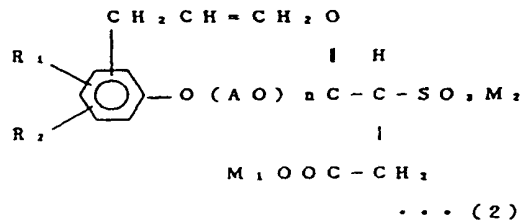
いるが、製品の安定性、作業性等の点で未だ充分に解決されるまでには至っていない。

一方、新しいタイプの界面活性剤の提供として、重合性、反応性あるいは分解性の界面活性剤の特許が数多くみられる。

例えば、アニオン性の界面活性剤として、特公昭46-12472号、特開昭54-14431号、特公昭46-34894号、特公昭56-29657号、特開昭51-30285号、特公昭49-46291号、特開昭56-127697号等があり、非イオン性界面活性剤として、特開昭56-28208号、特開昭50-98484号等がある。

これらの界面活性剤は主として、乳化重合用乳化剤として種々の試みがなされているが、十分に満足できる実用段階までには至っていない。

その理由として①前記特許に記載されている界面活性剤が製造収率が極度に低い、または使用原料が著しく高価である要因から、界面活性剤が非常に高価である。②従来の界面活性剤に比べ、乳



[但し、上記式中R₁は炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、R₂は水素または炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、Aは炭素数2~4のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、nは1~200の整数であり、M₁はアルカリ金属原子、アルカノールアミン残基、またはNH₄であり、M₂はアルカリ金属原子またはNH₄である。]

で表わされる化合物からなる新規界面活性剤を提供するものである。

前記一般式中、R₁は炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、またはアラルキル基であり、

アルキル基としては、例えばブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等が、挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル等が挙げられる。アラルキル基としては、スチリル、ベンジル、クミル等が挙げられ、これらの混合物であっても良い。

R₂は水素または炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、またはアラルキル基であり、アルキル基としては、例えばブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、等が挙げられ、これ

ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子もしくはアンモニウム基が挙げられ、これらの混合物であっても良い。

さらに、本発明の界面活性剤は工業的に容易に製造できるものであり、例えば次のようにして製造することができる。即ち、ノニルフェノール等のアルキルフェノールを原料とし、アリルクロライドを触媒存在下のもとで加熱反応し、その後、減圧にて蒸留する。このようにして得られた反応組成物に、更に、アルケレンオキシドを常法にて、付加させる。次に無水マレイン酸と反応させて、半エステル化したのち、塩基性物質で中和した後、亜硫酸水素ナトリウム等の硫酸化剤にて硫酸化することにより、本発明の界面活性剤を得ることができる。

本発明の新規界面活性剤は、特に問題とした塗料、印刷インキ、接着剤、粘着剤等の如く、それらの製品の製造時あるいは製品保管時、さらには加工時に有効に界面活性剤として作用したのち、速やかに界面活性剤としての諸機能を停止したい

らの混合物であっても良い。アルケニル基としては、例えば、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル等が挙げられ、また、これらの混合物であっても良い。

アラルキル基としては、スチリル、ベンジル、クミル等が挙げられ、これらの混合物であっても良い。また、Aは炭素数2~4のアルケレン基または置換アルケレン基であり、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等であり、それらの単独またはブロックあるいはランダム混合物であっても良い。

nは1~200の整数であり、より好ましくは2~100の範囲である。M₁はナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、アンモニウム基、もしくはモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン残基であり、M₂は

という需要業界の期待に応えることができる。

この場合、塗装、印刷、接着といった工程前に適当な重合促進剤を加えるか、加工後紫外線、太陽光線加熱〔キュアリング〕等による重合を行なわせるかは任意である。

また、本発明の新規界面活性剤は、さらに乳化重合用乳化剤、懸濁重合用分散剤、染料、顔料分散剤、ワックス等の乳化剤、繊維後加工処理剤、農薬用乳化、分散剤、合成樹脂用帯電防止剤等の用途に利用でき、使用後に残存する界面活性剤の悪影響を軽減することが図れる。

以下本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでない。

〔%、部とあるは重量基準を示す。〕

製造例1

攪拌機、温度計、回流管を備えた反応容器にノニルフェノール220g〔1.0モル〕、触媒として炭酸カリウム5gを仕込み、つぎにアリルクロライド84g〔1.1モル〕を滴下し40℃にて

特開昭62-227435(4)

2時間攪拌した。

その後、温度を220℃に昇温し、3時間攪拌した後、減圧にて分溜し、アリルノニルフェノール209gを得た。この収率は約80%であった。次に、分溜して得られたアリルノニルフェノールをオートクレーブに移し、苛性カリウムを触媒として、圧力1.5kg/cm²、温度130℃の条件にてエチレンオキサイドをアリルノニルフェノールに対して、10モル付加し、アリルノニルフェノールエチレンオキシド10モル付加体を得た。

次に、攪拌機、温度計、冷却管を備えた反応容器にアリルノニルフェノールエチレンオキシド10モル付加体350g〔0.5モル〕、無水マレイン酸49g〔0.5モル〕を仕込み80℃に昇温し、3時間攪拌して反応し、マレイン酸半エステルを得た。次に水1330gを加え、希釈した後、48%苛性ソーダ41.7g〔0.5モル〕にて中和した後、亜硫酸水素ナトリウム57.2g〔0.55モル〕を仕込み、80℃にて3時間、

製造例1、2、3で得られた本発明の界面活性剤〔A〕～〔H〕について、その水溶液の表面張力を測定した。

尚、比較品として従来の界面活性剤の表面張力も併せて示した。〔表面張力はトラウベ法にて測定した。〕その結果を第3表に示した。

実施例2

製造例1、2で得られた本発明の界面活性剤〔A〕、〔B〕について、カーボンブラックの分散性能およびトルエンの乳化性能を測定した。

尚、比較品として従来の界面活性剤の性能も同様に測定した。その結果を第4表に示した。

試験方法は下記の通りである。

〔分散性能試験方法〕

容器100mlの共栓付メスシリンダーに界面活性剤1g、カーボンブラック10gを入れ、水にて溶解分散させ100mlに調整した。

次に、そのメスシリンダーを1分間に100回振盪し、1時間25℃にて静置した。その後、液上

液層化を行なった。得られた組成を本発明の界面活性剤〔A〕とした。

製造例2

製造例1のノニルフェノールの代りにオクチルフェノールを用いて、同様の合成法にてアリルオクチルフェノールを得た。

このアリルオクチルフェノールに対して第1表に示すように各種のアルキレンオキサイドを常法により付加し、無水マレイン酸との半エステルを製造し、塩基性物質にて中和した後、亜硫酸アンモニウムを用いて硫酸化することにより得られた組成物を、本発明の界面活性剤〔B〕～〔E〕とし、それらを第1表に示した。

製造例3

製造例1の合成法に準じて第2表に示した本発明の界面活性剤〔F〕～〔H〕を合成した。

実施例1

面から30cc抜き取りグラスフィルターにて濾過した後、105℃にて、乾燥させ、グラスフィルター上の残渣の重量より分散性を次式により測定した。

$$\text{分散性能}(\%) =$$

グラスフィルターの残渣重量(g)

$$\frac{\text{グラスフィルターの残渣重量(g)}}{3(g)} \times 100$$

〔乳化性能試験方法〕

容量20mlの目盛付き共栓付試験管に0.5%界面活性剤水溶液5mlとケロシン5mlを加え、1分間に100回振盪した後、1時間25℃にて静置した。その後、乳化層の容積(ml)を測定し、乳化性を次式により測定した。

$$\text{乳化性能}(\%) = \frac{\text{乳化層(ml)}}{10(ml)} \times 100$$

実施例 3

第5表に示す界面活性剤5g、鹼化度88モル% 粘底平均重合度1700のポリビニルアルコール30gを水300gに分散させ、加温攪拌して溶解させる。過硫酸アンモニウム1gを開始剤とし、常法により酢酸ビニルモノマー240gを滴下し、乳化重合してエマルジョン組成物を得た。

このエマルジョン組成物に造膜助剤としてジブチルフタレートを30g配合し、接着力を測定した。その結果を第5表に示した。

透高さを測定した。〔洗濯前〕

さらに耐洗濯性を観察するために、処理乾燥後の不織布を流水にて1分間洗浄した後、乾燥させて上記と同様の水の浸透性の試験を行なった。〔洗濯後〕その結果を第6表に示した。

実施例 4

ポリプロピレンから作られた不織布(2.5cm×10cm)を、第6表に示す界面活性剤の1%水溶液に1分間浸漬し、取り出し後、120℃にて30分間熱風乾燥を行なった。

上記界面活性剤処理した不織布を水50mlの入った100mlビーカー上につるし、不織布の下部から1cmだけ水中に浸し、5分後の水の浸

第1表

	組 成
本発明界面活性剤 [B]	アリルオクチルフェノールEO 4モル付加体コハク酸半エステルナトリウム塩のスルホン酸アンモニウム塩
本発明界面活性剤 [C]	アリルオクチルフェノールEO 8.5モル付加体コハク酸半エステルナトリウム塩のスルホン酸アンモニウム塩
本発明界面活性剤 [D]	アリルオクチルフェノールEO 10モルPO 5モルブロック付加体コハク酸半エステルカリウム塩のスルホン酸アンモニウム塩
本発明界面活性剤 [E]	アリルオクチルフェノールEO 20モルPO 3モルBO 2モルランダム付加体コハク酸半エステルアンモニウム塩のスルホン酸アンモニウム塩

第2表

	組 成
本発明界面活性剤 [F]	アリルジsec.ブチルフェノールEO 3.5モル付加体コハク酸半エステルナトリウム塩のスルホン酸ナトリウム塩
本発明界面活性剤 [G]	アリルジノニルフェノールEO 20モル付加体コハク酸半エステルナトリウム塩のスルホン酸ナトリウム塩
本発明界面活性剤 [H]	アリルジステチレン化フェノールEO 11モル付加体コハク酸半エステルナトリウム塩のスルホン酸ナトリウム塩

第3表

	界面活性剤	表面張力 0.1%, 25℃ [dyne/cm]
本発明品	界面活性剤 [A]	36.0
	界面活性剤 [B]	32.0
	界面活性剤 [C]	48.0
	界面活性剤 [D]	31.0
	界面活性剤 [E]	45.0
	界面活性剤 [F]	57.0
	界面活性剤 [G]	37.0
	界面活性剤 [H]	43.0
比較品	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩	38.0
	ラウリル硫酸エステルナトリウム塩	45.0
	ノニルフェノールEO8モル付加体硫酸エステルアンモニウム塩	40.0
	ジオクチルスルホコハク酸エステルナトリウム塩	33.0

第4表

	界面活性剤	分散性能 %	乳化性能 %
本発明	界面活性剤 [A]	85	60
	界面活性剤 [B]	70	50
比較品	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩	85	30
	ラウリル硫酸エステルナトリウム塩	60	40
	ノニルフェノールEO8モル付加体硫酸エステルアンモニウム塩	80	80
	ジオクチルスルホコハク酸エステルナトリウム塩	20	50

第5表

	界面活性剤	常態接着力 [kg/cm ²]	耐水接着力 [kg/cm ²]
本発明	界面活性剤 [A]	205	130
	界面活性剤 [C]	170	90
	界面活性剤 [H]	190	120
比較品	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩	92	10
	ノニルフェノールEO10モル付加体硫酸エステルアンモニウム塩	86	20
	ラウリルアルコールEO20モル付加体	120	35

〔注〕常態接着力：JIS-K8804法に基づく棒材/棒材の圧路せん断接着力
耐水接着力：同上試験片を30℃、3時間浸水後の圧路せん断接着力

第6表

	界面活性剤	洗濯前 [mm]	洗濯後 [mm]
本発明	界面活性剤 [D]	16	13
	界面活性剤 [G]	13	11
比較品	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩	18	1
	オクチルフェノールEO10モル付加体硫酸エステルナトリウム塩	14	0

特許出願人 第一工業製薬株式会社

手続補正書

昭和61年5月7日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和61年 特許願第 74620 号

2. 発明の名称

新規界面活性剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

京都市下京区西七条東久保町55

(350) 第一工業製薬株式会社

代表者 三浦隆彦



4. 補正命令の日付

目録補正

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、

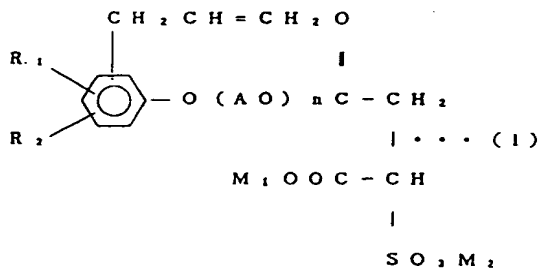
明細書の特許請求の範囲の欄

7. 補正の内容



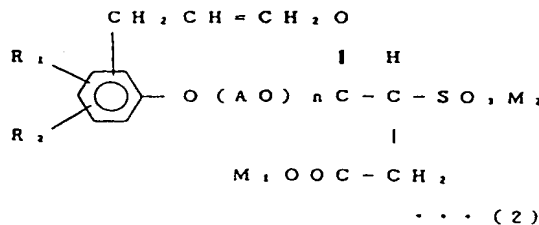
特許請求の範囲

I 一般式、



および、

一般式、



特開昭62-227435(7)

本願を原明細書に基づき、次の通り補正する。

(1) 明細書第6頁下から4行~同3行目

「で表わされる化合物からなる新規界面活性剤を提供するものである。」とあるを、

「で表わされる一般式(1)、(2)の混合物からなる新規界面活性剤を提供するものである。」と訂正する。

(2) 明細書第12頁10行~同11行目

「亜硫酸アンモニウムを・・・」とあるを、

「重硫酸アンモニウムを・・・」と訂正する。

(3) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

以上

[但し、上記式中R₁は炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、R₂は水素または炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、Aは炭素数2~4のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、nは1~200の整数であり、M₁はアルカリ金属原子、アルコールアミン残基、またはNH₄であり、M₂はアルカリ金属原子またはNH₄である。]

で表わされる一般式(1)、(2)の混合物からなる新規界面活性剤。

以上